

無水マレイン酸に対するキシレン異性体の ラジカル的付加反応

中島 正・山田征夫*・松田光司**・須賀操平

Free-radical Addition of Xylene Isomers to Maleic Anhydride.

by

Tadashi NAKAJIMA, Ikuo YAMADA, Kōshi MATUDA
and Sōhei SUGA.

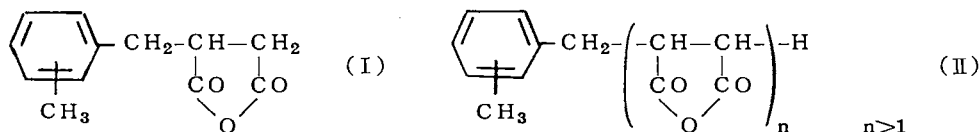
α -Substituted succinic anhydrides were synthesized from xylene isomers and maleic anhydride by di-*tert*-butylperoxide initiator.

Unsaturated polyesters were prepared from phthalic-maleic anhydride and propyleneglycol. Various properties of these cast resins were examined and it was concluded that α -substituted succinic anhydride, 3-(*m*-tolyl)-1,2-dicarboxylic anhydride, had a intermediate property between phthalic and succinic or adipic acid as a acid component of unsaturated polyester.

The reactivity of xylene isomers to maleic anhydride was also determined. The main products were almost 1:1 adducts (I) except *o*-xylene in which a poly-adduct (II) of maleic anhydride was produced irrespective of a minor reactivity.

1. 緒 言

ポリエステル型樹脂の原料として用いられる多塩基酸にはフタル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸等がある。この中でマレイン酸は不飽和樹脂原料として最も多く使用されている。本研究はキシレン各異性体の利用の一環として(I)のようなコハク酸誘導体無水物を合成し利用しようとするものである。



一般のアリルアルカンと無水マレイン酸とのラジカル反応によりコハク酸誘導体を得ることについては既にいくつかの報告¹⁾がある。特に H. Schechter ら^{1,2)}はアリルアルカンとしてキシレン、クロトルエン等を用いて相当するコハク酸誘導体を得ているが、その酸無水物および多付加物(II)の生成については報告のないものが多い。

ポリエステル樹脂原料の二塩基酸としては酸無水物が有利であるため、本研究では先ず(I)型のコ

* 三井石油化学株式会社

** 日立化成株式会社

ハク酸誘導体無水物を合成し、その物性を明らかにするとともに、(I)を原料酸の一成分とするポリエステル樹脂を試作して、その特性を他の酸を用いて製造した樹脂と比較した。また無水マレイン酸に対するキシレン異性体の反応性についても二、三の知見を得、多付加物(II)についても無水マレイン酸の平均付加モル数から、その存在を明らかにした。さらに反応混合物中の無水マレイン酸の定量法についても新しい簡便な方法を見出したのであわせて報告する。

2. 実 験

2.1. 試 料

無水マレイン酸：市販一級品をアセトンから再結晶して mp 52.5~53°C のものを用いた。

キシレン類：既報²⁾のものを用いた。

ジ-*tert*-ブチルパーオキシド（以下 DTBP と略する）：市販一級品を窒素気流中で減圧蒸留し bp 49.5~50°C/77mmHg のものを用いた。

その他の試薬類は市販一級品をそのまま用いた。

2.2. コハク酸誘導体無水物(I)の合成

外径 30 mm, 長さ 300 mm の反応管中にキシレン 0.73 mole, 無水マレイン酸 0.146 mole, DTBP 0.007 mole を加え、窒素置換したのち封管し、130°C の恒温槽中で 5 時間反応させた。反応終了後、内容物を 10%-KOH 水溶液で抽出し、抽出液を塩酸で酸性にして放置後析出した結晶を水-エタノール (70:30) の混合溶媒から再結晶してコハク酸誘導体を得た。これを融点以上に加熱し、減圧蒸留して殆んど定量的にコハク酸誘導体無水物(I)を得た。

キシレン層は水洗後、乾燥してキシレンを留去し、残査を減圧蒸留すると白色結晶が得られる。これをアルコールから再結晶してキシレン二量体(副成物)を得た。

2.3. ポリエステル樹脂の製造

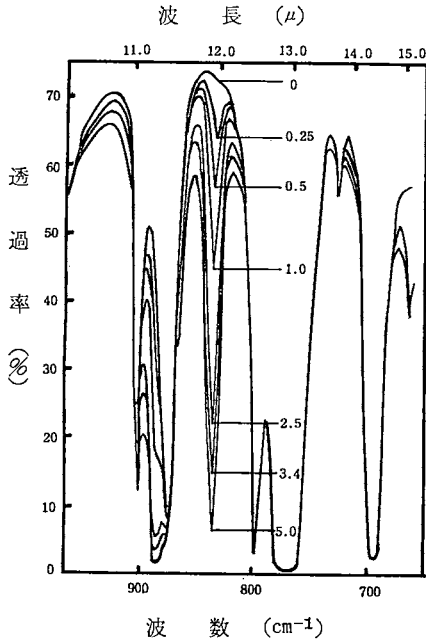
気密カキマゼ機をつけた三口フラスコにプロピレングリコールを入れ、窒素置換したのち油浴上で温度をあげ、80°C で原料酸を投入する。温度を徐々にあげ 150°C で 1 時間、190°C で 4 時間加熱しながらきまぜ、反応終了後温度を少し下げ、やや減圧に保って未反応のプロピレングリコールを留出させる。つぎに温度を約 100°C までさげて 0.001~0.002 g のヒドロキノンを加え、重合程度の概略を知るために生成した樹脂の酸価を常法³⁾によって測定し、酸価が 50 以下になったところでスチレンで 70% にうすめる。これに過酸化化物触媒を加えて常法⁴⁾通り注型、硬化させた。

2.4. 無水マレイン酸に対するキシレンの反応性に関する実験

反応：2.2 の場合と同様に所定量のキシレン、無水マレイン酸、DTBP を用いて封管中で反応させた。反応終了後、冷却して反応を停止させ、内容物をフラスコにあけて反応率測定用試料として 0.1 ml を採取したのち、未反応キシレン、無水マレイン酸を減圧下で留去して、残留物の重量を測定した。

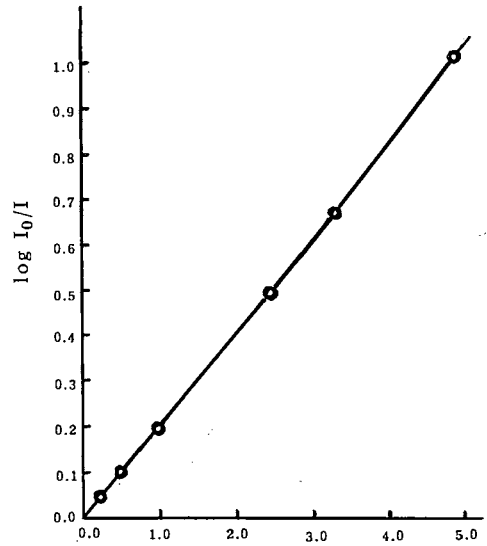
反応率の測定（反応混合物中の無水マレイン酸の定量）：既に H. Kaufmann らの方法⁵⁾、アントラセンを用いて無水マレイン酸を Diels-Alder 付加させる方法などがあるが、いずれも満足な結果が得られなかった。本実験では赤外線吸収スペクトル法により、無水マレイン酸のシス型二重結合による 840 cm⁻¹ の吸収⁶⁾の透過率を比較して好結果を得た。すなわち、この波数におけるキシレ

ン—無水マレイン酸混合標準試料と反応混合物試料との透過率を比較し、反応混合物中の無水マレイン酸量を測定して反応率を求めた。標準試料の 840 cm⁻¹ 付近の吸収スペクトルと検量線の一例を第1図、第2図に示した。なお装置は日本分光 DS-301 型、および 0.1 mm の液体用固定セルを用いた。



第1図 *m*-キシレン—無水マレイン酸 混合標準試料の赤外線吸収スペクトル

注 図中の数値は *m*-キシレン中の無水マレイン酸量の wt %を示す。



m-キシレン中の無水マレイン酸量 (wt %)

第2図 無水マレイン酸の検量線

残留物中の無水マレイン酸基の定量：文献記載の方法⁷⁾に準拠した。すなわち、よく乾燥した試料 20~30 mg を 10 ml のジオキサンに溶解し、フェノールフタレインを指示薬として 0.1 N-NaOH で中和する。さらに 0.2~0.5 ml の 0.1 N-HCl を加え、30秒間煮沸して熱時 0.1 N-NaOH で中和する。

$$\begin{array}{c} \text{—CH—CH—} \\ | \quad | \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \% = \frac{0.1\text{N-NaOH の ml 数} \times \text{無水マレイン酸分子量}}{\text{試料 mg}}$$

平均付加モル数 *n* の評価法：無水マレイン酸のキシレンに対する平均付加モル数 *n* は次の二方法によって求め、これを比較した。

*n*₁：あらかじめ、コハク酸誘導体無水物中の無水マレイン酸基の割合を示す理論曲線を作成しておき、滴定によって得られた無水マレイン酸基%から図上で求めた。

*n*₂：残留物重量、はじめに添加した無水マレイン酸量および反応率から次の計算式により求めた。

$$n_2 = \frac{(\text{残留物重量}) - (\text{添加無水マレイン酸量} \times \text{反応率})}{(\text{添加無水マレイン酸量} \times \text{反応率})} \times \frac{\text{無水マレイン酸分子量}}{\text{キシレン分子量}}$$

3. 実験結果および考察

3.1. コハク酸誘導体無水物

各キシレン異性体から得られたコハク酸誘導体およびその無水物の物性を第1表に示した。なお、表中の収率は使用した無水マレイン酸に対するものである。

第1表 コハク酸誘導体およびその無水物の物性

キシレン異性体	コハク酸誘導体	収率(%)	融点(°C)	酸 無 水 物	融 点 (°C)	沸 点 (°C/mmHg)
<i>o</i> -キシレン		15	164~165 (171~172) ^a		149~150	161/4
<i>m</i> -キシレン		55	124.5~125.5 (128~129) ^a		90~91 (84~85) ^b	155/4
<i>p</i> -キシレン		37	115~116 (114~115) ^a		87~88 (85~86) ^b	163/4
エチルベンゼン		68	143.5~145		140~141	152/4

注：a) 文献値^{1a)} 融点を示す。 b) 文献値^{1a)} 融点を示す。

3.2. ポリエステル樹脂とその特性

m-キシレンと無水マレイン酸より得たコハク酸誘導体無水物を酸性分の一部に使用して不飽和ポリエステル樹脂を製造し、その樹脂および注型硬化物の性質を調べ、同時に飽和酸としてフタル酸、アジピン酸、コハク酸を使用して樹脂を製造し、コハク酸誘導体無水物を使用した樹脂とその特性を比較検討した。

結果をまとめて第2表に示す。

これらの結果から、コハク酸誘導体無水物系の樹脂は全般的に見て一般用ポリエステル樹脂（無水マレイン酸—フタル酸系）と可撓性樹脂（無水マレイン酸—アジピン酸、コハク酸系）との中間的性質であるが、フタル酸系樹脂に近い性質を有することがわかる。また樹脂の性状としては可撓性樹脂より高粘度で、一般用樹脂に近い値を有している。

一方、注型硬化物の機械的強度は一般用樹脂と可撓性樹脂との中間的な値を示し、電気的性質は一般用、可撓性樹脂と大差を示さないことがわかる。

3.3. 無水マレイン酸に対するキシレン類の付加反応性

DTBP を開始剤とする無水マレイン酸とキシレンとのラジカル反応によって生成する(I)の収率は必ずしも良好とは言えない。しかし(II)の生成を考慮すれば無水マレイン酸の反応率は更に高いものと推定される。そこで無水マレイン酸の反応率を測定して各キシレン異性体の反応性を知ると

第2表 樹脂製造の原料配合割合と樹脂の性状

番 号	原 料 配 合 割 合 ^{a)}							樹 脂 の 性 状		注 型 硬 化 物 の 性 状								
	無水マレ イン酸	無水フタ ル酸	コハク酸	コハク酸 誘導体 無水物	アジピン 酸	プロピレ ングリコ ール	スチレン	粘 度 (Cp)	硬化特性 ^{b)} (°C/sec)	硬 度 ^{c)}	衝撃強さ ^{d)} (kg-cm/ cm ²)	圧縮強さ ^{d)} (kg/ mm ²)	絶縁抵抗(Ω) ^{d)}		耐熱性 ^{e)} (%)	耐水性 ^{f)} (%)	収縮率 ^{g)} (%)	
													常 態	煮沸後				
1	2	2				4.4	2.6	2520	1.30	85	1.73	12.5	3.5×10 ¹³	1.7×10 ¹³	- 0.4	+ 1.1	7.2	
2	2	1	1			4.4	2.6	320	0.86	76	3.20	8.4	3.6×10 ¹³	4.2×10 ¹²	- 0.4	+ 1.5	8.6	
3	2	1		1		4.4	2.6	1980	1.10	77	2.63	8.7	3.5×10 ¹³	2.5×10 ¹³	- 0.4	+ 1.2	7.0	
4	2	1			1	4.4	2.6	480	1.40	72	3.34	5.7	3.6×10 ¹³	1.7×10 ¹²	- 0.5	+ 1.5	7.7	
5	2	1.3	0.65			4.4	2.6	410	0.67	71	2.81	6.7	3.3×10 ¹³	6.2×10 ¹¹	- 0.6	+ 1.6	7.8	
6	2	1.3		0.65		4.4	2.6	1140	1.10	83	2.39	9.9	3.5×10 ¹³	1.6×10 ¹³	- 0.5	+ 1.2	7.3	
7	2	1.3			0.65	4.4	2.6	450	1.20	72	2.90	6.2	3.5×10 ¹³	1.2×10 ¹²	- 0.5	+ 1.6	7.6	
8	2		2			4.4	2.6	358	—	72	3.85	—	3.0×10 ¹³	1.9×10 ¹³	- 0.4	+ 1.4	8.4	
9	2			2		4.4	2.6	2790	—	78	2.41	—	3.5×10 ¹³	5.5×10 ¹²	- 0.3	+ 0.7	6.7	
10	2				2	4.4	2.6	886	—	68	4.07	—	6.0×10 ¹³	6.0×10 ¹²	- 0.6	+ 0.9	7.5	

注 : a) 数値はモル数を示す。

b) 樹脂の硬化特性を示す指標, 数値の大きい方が硬化性が高い。

$$\text{硬化特性値 (}^{\circ}\text{C/sec)} = \frac{\text{最大発熱温度 (}^{\circ}\text{C)}}{\text{最少硬化時間 - ゲル化時間 (sec)}}$$

c) ショアー硬度計にて測定。

d) JIS 試験法に準拠。

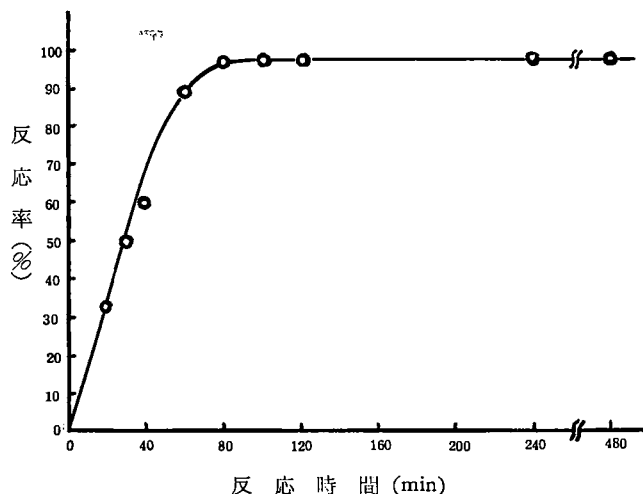
e) 試料を 150 °C, 2 時間加熱した際の重量変化率。

f) 試料を沸とう水に 6 時間浸漬した際の重量変化率。

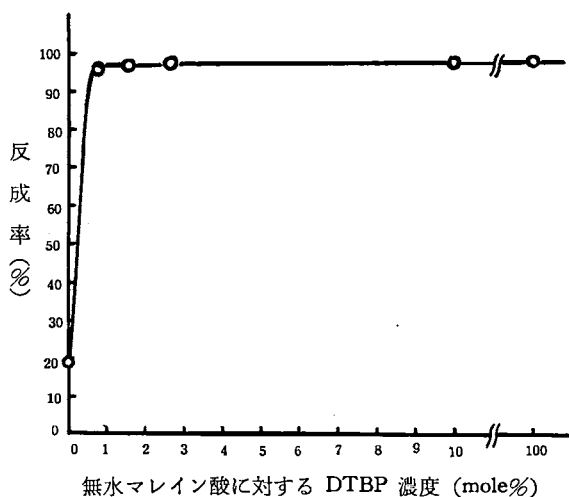
g) 硬化前の樹脂の比重と硬化後の注型品の比重の差から求める。

に、(I)および(II)の生成条件についても検討した。

反応率の時間的变化および開始剤濃度の影響：DTBP の分解によって生ずる *tert*-ブトキシラジカルの半減期などについては既に知られている⁸⁾が、反応性に関する実験に先だって開始剤濃度と反応時間の最適条件を *m*-キシレンを用いて調べた。



第3図 反応時間と反応率との関係



第4図 開始剤濃度と反応率との関係

結果は第3図、第4図に示した。反応率と反応時間との関係では、DTBP 濃度が無水マレイン酸に対して5 mole%，反応温度 130 °C で、無水マレイン酸の反応率は反応開始後約2時間で98%に達し、反応は平衡状態に達することがわかる。一方、開始剤濃度は、反応温度 130 °C，反応時間5時間で、その濃度が無水マレイン酸に対して1 mole%以上であれば、反応率に影響しないことが明らかである。したがって反応性の実験条件としては反応温度 130 °C，反応時間5時間、DTBP 濃度は3～5 mole%が適当と考えられる。

反応性と無水マレイン酸の平均付加モル数：キシレンと無水マレイン酸のモル比を変えて実験した結果を第3表に示した。

第3表 無水マレイン酸に対するキシレン異性体の反応性

実験 番号	キシレン異性体 (X) 53 g	無水マレ イン酸 (MA) g	DTBP g	(X):(MA): (DTBP) モル比	M A の 反 応 率 %	残 留 物 重 量 g	残 留 物 中 の		
							無水マレ イン酸 基 %	平均付加 モル数	n ₁ n ₂
1	<i>o</i> -キシレン	1.63	0.12	30:1:0.05	77.2	1.7	—	—	2.28
2	"	2.45	0.19	20:1:0.05	75.8	2.5	58.8	1.55	3.13
3	"	4.90	0.37	10:1:0.05	73.9	4.7	61.5	1.70	3.63
4	"	9.80	0.73	5:1:0.05	73.0	8.9	62.1	1.75	4.44
5	<i>m</i> -キシレン	1.63	0.12	30:1:0.05	96.6	3.2	47.5	1.00	1.08
6	"	2.45	0.19	20:1:0.05	96.8	5.0	48.6	1.03	1.06
7	"	4.90	0.37	10:1:0.05	97.3	9.2	49.9	1.06	1.17
8	"	9.80	0.73	5:1:0.05	98.1	17.1	53.6	1.25	1.40
9	<i>p</i> -キシレン	1.63	0.12	30:1:0.05	94.4	3.4	47.4	1.00	0.90
10	"	2.45	0.19	20:1:0.05	94.8	4.8	48.5	1.03	1.02
11	"	4.90	0.37	10:1:0.05	95.1	9.4	49.5	1.05	1.07
12	"	9.80	0.73	5:1:0.05	95.9	17.8	53.1	1.25	1.21
13	エチルベンゼン	1.63	0.12	30:1:0.05	96.9	3.2	—	—	1.03
14	"	2.45	0.19	20:1:0.05	98.4	4.9	49.1	1.05	1.05
15	"	4.90	0.37	10:1:0.05	99.1	9.7	50.0	1.08	1.09
16	"	9.80	0.73	5:1:0.05	99.3	18.8	50.6	1.10	1.16

反応性はエチルベンゼンが最もよく、*m*-キシレン、*p*-キシレン、*o*-キシレンの順であるが、*o*-キシレンの場合は前三者に比して著しく低い。これは隣接位のメチル基による立体障害のために無水マレイン酸に対する*o*-キシレンの付加が起りにくいためであろう。また一般に無水マレイン酸単独での重合が起りにくいことが知られている⁹⁾にもかかわらず、*o*-キシレンの場合に平均付加モル数が2以上を示すということは(I)に対する無水マレイン酸の付加反応の方が(I)の生成反応よりも起りやすい、すなわち連鎖移動性が低いことを示すものである。

他のキシレン異性体の場合には反応率は95%前後で平均付加モル数はほぼ1である。これは、この反応において、各キシレン異性体は、*o*-キシレンの場合をのぞけば、非常に高い連鎖移動性を有することを示すものである。また平均付加モル数が1以上の値をとるということは、いずれのキシレン異性体の場合にも(II)が生成することを示すと考えられる。

終りにのぞみ、ポリエステル樹脂の特性については、松下電工株式会社の井口氏に測定していただいたことを明記し、深甚の謝意を表する。

文 献

- 例えば
 - H. Schechter, H. Baker, *J. Org. Chem.* **21** 1473 (1956).
 - 右田, 森丸, 有機合成化学協会誌, **19**, 821(1961), c 松田, 山内, 松井, 工化**60**, 1025(1957)など
- 中島, 須賀, 工化, **67**, 1256 (1964).
- 日本油脂化学協会編, 油脂化学便覧, p. 336 (1958).
- W. Sörenson, T. W. Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", P. 287 (1961).
- H. Kaufmann et al., *Ber.*, **70**, 903 (1937).
- L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules 2nd Ed" p. 48 (1958).
- 落合, 津田, 有機微量少量分析法, P.244 (1942).
- C. Walling, E. Huyser, "Organic Reactions Vol. 13" p. 113 (1963).
- 例えば R. Joshi, *Makromol. Chem.*, **53**, 33 (1962).

(昭和39年11月30日受付)